(11)Publication number:

06-177423

(43)Date of publication of application: 24.06.1994

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

(21)Application numb r: 05-114541

(71)Applicant: NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing:

17.05.1993

(72)Inventor:

NAKAMURA SHUJI

MUKAI TAKASHI

(30)Priority

Priority number: 04204371

Priority date: 07.07.1992

Priority country: JP

04293843

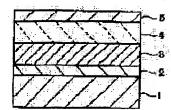
06.10.1992

(54) BLUE LIGHT EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a structure which enables high light emission output of a blue light emitting element wherein a gallium nitride compound semiconductor is used.

CONSTITUTION: This the device is a blue light emitting element of a double hetero-structure which is provided with a gallium nitride compound s miconductor wherein an n-type Ga1-aAlaN (0≤a<1) layer 3, an n-type nxGa1-xN (0<X<0.5) layer 4 and a p-type Ga1-bASlbN layer 5 are aminated one by one.



EGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.01.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2917742

[Date of r gistration]

23.04.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of r questing appeal against examiner's decision of

rej ction]

[Dat of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has be in translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2. **** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translat d.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The blue light emitting device characterized by providing the gallium-nitride system compound semiconductor by which the laminating of an netype Ga1-aAlaN (0<=a<1) layer, an netype InXGa1-XN (however, range of X is 0< X<0.5.) layer, and the petype Ga1-bAlbN (0<=b<1) layer was carried out to order.

[Claim 2] The aforementioned in type InXGa1-XN layer is a blue light emitting device according to claim 1 characterized by the bird clapp in from the multilayer from which X value differs.

[Claim 3] The thickness of the aforementioned in type InXGa1-XN layer is a blue light emitting device according to claim 1 characterized by being the range of 10A - 0.5 micrometers.

[Claim 4] The aforementioned n type Ga1-aAlaN layer is a blue light emitting device according to claim 1 characterized by growing up on the GaYAl1-YN (0<=Y<=1) buffer layer which grew on the substrate.

[Claim 5] The thickness of the aforementioned p type Ga1-bAlbN layer is a blue light emitting device according to claim 1 characterized by being the range of 0.05 micrometers - 1.5 micrometers.

[Translation done.]

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not r flect th original precisely.
- 2,**** shows the word which can not b translat d.
- 3.In th drawings, any words are not translat d.

DETAILED DESCRIPTION

[Detail d D scription of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the structure of the blue light emitting device which started the blue light emitting device used for blue light emitting diode, blue laser diode, etc., especially used the gallium-nitride system compound semiconductor.

[0002]

[Description of the Prior Art] Gallium-nitride system compound semiconductors, such as a gallium nitride (GaN), an indium-nitrid gallium (InGaN), and gallium-nitride aluminum (GaAIN), attract attention as a practical semiconductor material used for luminescence devices, such as blue diode and blue laser diode.

[0003] As a light emitting device using the gallium-nitride system compound semiconductor by which the conventional proposal is made, the thing of the structure shown in <u>drawing 3</u> is known well. This has the structure where the p type GaN layer 5 was made the n type GaN layer 3 buffer-layer 2' which consists of AlN on a substrate 1 first, and on it, and the laminating was carried out to order on it. Sapphire is usually used for the substrate 1. Buffer-layer 2' has on it the operation which improves the crystallinity of the gallium-nitride system compound semiconductor which carries out a laminating by minding AlN as indicated by JP,63-188983,A. Si or germanium is usually doped by the n type GaN layer. although Mg or Zn is usually doped by the p type GaN layer — p type since crystallinity is bad — not becoming — high — it is i type [*****] moreover, i type — low — in JP,2-42770,A, the technology of performing electron beam irradiation on a front face is indicated as a means to change into p type [*****]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Generally, for a low reason, the light emitting device of such homozygous does not hav a practical radiant power output. In order to increase a radiant power output and to consider as a practical light emitting device, it is necessary to make preferably [it is desirable and] the light emitting device using the gallium-nitride system compound semiconductor into double hetero structure to a single hetero and a pan. However, in the gallium-nitride system compound semiconductor, the practical light emitting device of double hetero structure using p type layer is not yet reported.

[0005] Th refore, this invention is made in view of such a situation, and offers the new structure which can do the blue light emitting device using the gallium-nitride system compound semiconductor with a high radiant power output. [0006]

[Means for Solving the Problem] We succeeded in development of the blue light emitting device of double hetero structure not the conventional homozygous GaN but by newly making an InGaN layer into a luminous layer. That is, the blue light emitting device of this invention is characterized by providing the gallium-nitride system compound semiconductor by which the laminating of an new type Ga1-aAlaN (0<=a<1) layer, and type InXGa1-XN (however, range of X is 0< X<0.5.) layer, and the period type Ga1-bAlbN (0<=b<1) layer was carried out to order. Moreover, the aforementioned new type InXGa1-XN layer may be a multilayer from which X value differs.

[0007] One structure of the blue light emitting device of this invention is shown in <u>drawing 1</u>. As for the buffer layer which 1 becomes from a substrate and 2 becomes from GaN, and 3, an n type InXGa1-XN layer and 5 are p type GaN layers an n type GaN layer and 4, and these have double hetero structure by which the laminating was carried out to order. In the blue light mitting device of this structure, a luminous layer is the n type InXGa1-XN layer 4, and the n type GaN layer 3 and the p type GaN layer 5 are clad layers.

[0008] Although a substrate 1 can use material, such as sapphire, and SiC, ZnO, sapphire is usually used. A buffer layer 2 can be formed by GaYAl1-YN (0<=Y<=1), and is formed by the thickness which is usually 0.002 micrometers – 0.5 micrometers. The direction preferably formed by GaN can carry out the laminating of the crystalline good gallium-nitride system compound semiconductor rather than AlN. We have described the effect of this GaN buffer layer in Japanese Patent Application No. No. 89840 [three to] which applied previously. The gallium-nitride system compound semiconductor the buffer layer which consists of GaN excelled [compound semiconductor] the conventional AlN buffer layer in crystallinity in the case of silicon on sapphire is obtained. The crystallinity of the gallium-nitride system compound semiconductor on a buffer layer can be raised by first growing up the buffer layer which has the same composition as the gallium-nitrid system compound semiconductor which it is going to grow up still more preferably at low temperature on silicon on sapphire.

[0009] Then type GaN layer 3 can use GaAlN which replaced a part of the Ga other than GaN with aluminum (namely, Ga1-aAlaN, 0<=a<1). Moreover, although these gallium-nitrides yet mecompound semiconductors have the property in which a non-dope also serves as n type, they dope n type impurities, such as Si and germanium, for example, and are good also as a desirable in type.

[0010] The p type GaN layer 5 can also us GaAlN which replaced a part of th Ga other than GaN with aluminum (namely, Ga1-bAlbN, 0<=b<1), performing pr ferably 400 degrees C or more of annealing at the temperatur of 600 degrees C or more, as it indicat d to Japanese Patent Application No. No. 357046 [thre to] for which we applied previously after growing up a Ga1-bAlbN layer, this p typ GaN layer 5 acting as a clad layer in the structure of the element of this invention, and doping p type impurities, such as Mg and Zn, for example, — low — it can consider as p type [****] As for

http://www4.ipdl.jpo.go.jp/cgi-bin/tran_web_cgi_ejje

nard to form by the aforementioned method into p moid.

[0011] The nature InXGa1-XN layer 4 can make [more] the mole ratio of an indium to the gallium in material gas for example, by the organic-metal vapor growth than 1, using nitrogen as carrier gas of the gas of material gas, such as Ga and In, and it can be made to grow up by doping growth temperature as temperature higher than 600 degrees s.C., and doping Si or germanium as an nature type impurity further. As for Si or germanium, a radiant power output increases in InXGa1-XN 3-1022/cm3 of 1016-/cm, and by doping in the amount of 1018-1020-/cm3 preferably.

[0012] furthermore, In mixed-crystal ratio, i.e., X value, of the aforementioned in type InXGa1-XN layer 4 — the range of 0< X<0.5 — it is necessary to adjust to the range of 0.01< X<0.5 preferably Since the luminescent color will turn into yellow if the InXGa1-XN layer 4 acts as a luminous layer and becomes 0.5 or more by making [more] it than 0, it cannot be used as a blue light emitting device.

[0013] Moreover, as shown in <u>drawing 2</u>, X value is good also as a multilayer from which X value differs the InXGa1-XN layer 4 in 0 < X < 0.5. since this InXGa1-XN layer 4 serves as single quantum well structure and multiplex quantum well structure by considering as a multilayer, a radiant power output can be markedly alike, and can improve, and threshold current can be reduced in the case where it is further made laser diode

[0014] As for the n type InXGa1-XN layer 4, it is still more preferably desirable to form by the thickness of 0.01 micrometers - 0.1 micrometers 10A - 0.5 micrometers. Moreover, it is better to adjust the total thickness to aforementioned within the limits, when it considers as a multilayer. It is because sufficient radiant power output will not be obtained if it is thinner than 10A or is thicker than 0.5 micrometers. This is an inclination looked at by only the gallium-nitride system compound semiconductor. Drawing 4 is drawing showing the relation between the In0.1Ga0.9N layer thickness and the relative luminescence intensity of a light emitting device, when the mixed-crystal ratio of the InGaN layer 4 which is a luminous layer of the light emitting device of the structure shown in drawing 1 is set to In0.1Ga0.9N. Thus, luminescence intensity changes by changing the thickness of a luminous layer in the blue light emitting device of this invention. When especially the thickness exceeds 0.5 micrometers, it is in the inclination to fall rapidly. Therefore, the thickness of a luminous layer has the desirable range of 10A - 0.5 micrometers which has 90% or more of relative luminescence intensity. In addition, the same result was obtained when the n type InGaN layer 4 was made into a multilayer.

[0015]

[Function] in the blue light emitting device of this invention, since it is considering as the double hetero structure which made the n type InXGa1-XN layer the luminous layer, as compared with the conventional homozygous GaN, a radiant power output is markedly alike and improves And by this invention, although the p type GaN layer was a luminous layer in the conventional homozygous GaN, when a clad layer and an InXGa1-XN layer act as a luminous layer and an n type Ga1-aAlaN layer and a p type Ga1-bAlbN layer make the X value the range of 0< X<0.5, color purity can consider as the good high blue light emitting device of a radiant power output.

[0016]

[Example] Below by the organic-metal vapor growth, how to manufacture the blue light emitting device of this invention is stated.

[0017] [Example 1] Passing hydrogen, after setting the silicon on sapphire often washed first in a reaction container and replacing the inside of a reaction container enough from hydrogen, the temperature of a substrate is raised to 1050 degrees C, and is h ld for 20 minutes, and silicon on sapphire is cleaned.

[0018] Then, passing a part for ammonia (NH3) 4 l./, and TMG (trimethylgallium) to a part for 27xten – six-mol/as reactant gas, and passing [lower temperature to 510 degrees C,] hydrogen on a substrate front face by part for 2l./as carrier gas, it holds for 1 minute and a GaN buffer layer is grown up by about 200A thickness on silicon on sapphire.

[0019] Only TMG is stopped after buffer-layer growth and temperature is raised to 1030 degrees C. If it becomes 1030 degrees C, similarly, by making hydrogen into carrier gas, 54xten - six-mol a part for /and silane gas will be passed by part for 2x10 -nine-mol/, ammonia will be passed by part for 4l./, TMG will be grown up for 30 minutes, and 2 micrometers of Si dope n typ GaN layers are grown up.

[0020] Material gas is stopped after n type GaN layer growth, temperature is made into 800 degrees C, and carrier gas is changed to nitrogen. for nitrogen TMG as 2l. a part for /and material gas A part for 2x10 -six-mol/, A part for 2x10 -nine-mol/is grown up in 1x10 -five-mol a part for /and silane gas, and ammonia grows up [TMI (trimethylindium)] 200A Si dope n mold In0.14Ga0.86N layer with a sink for 10 minutes by part for 4l./.

[0021] 0.8 micrometers of p type GaN layers are grown up pouring 54x10 -six-mol a part for /and Cp2Mg (magnesium cyclopentadienyl) by part for 3.6x10 -six-mol/, and pouring [stop material gas after Si dope n type In0.14Ga0.86 N layer growth, raise t mperature to 1020 degrees C again,] ammonia for TMG by part for 4l./.

[0022] A substrate is taken out from a reaction container after p type GaN layer growth, annealing equipment is performed the inside of nitrogen-gas-atmosphere mind, annealing is performed for 20 minutes at 700 degrees C, and the p type GaN layer of the best layer is further formed into low resistance.

[0023] After having removed a part of p type GaN layer of the wafer obtained as mentioned above, and n type In0.14Ga0.86N by etching, having made it open [begin] in an n type GaN layer, preparing the ohmic electrode in the p type GaN layer and the n typ GaN layer and cutting into the chip of 500-microm ter angle, when it considered as light emitting diod according to the conventional method, the radiant power output was 120microW in 20mA, and peak wav length was 400nm.

[0024] In the [example 2] example 1, after growing up Si dope n mold In0.14Ga0.86N layer, the flow rate of TMI was continuously changed into a part for 2x10 -five-mol/, and the 50A Si dop n mold In0.25Ga0.75N lay r was grown up on it. Furth rmore, the flow rate of TMI was changed into a part for 1x10 -fiv -mol/after n typ In0.25Ga0.75 N layer growth, and the 200A Si dope In0.14Ga0.86N layer was grown up. The rest was mad into light emitting diode like the exampl 1. That is, the Si dop n type InXGa1-XN layer of an xampl 1 was made into multilayer structur (In0.14Ga0.86N layer 200 A, In0.25Ga0.75N layer 50 A, and In0.14Ga0.86N lay r 200 A) from the substrat side at order. The radiant power output of

obtained like the example 1. The radiant power output of this light entitting globe was joined by in zonia, and peak wavelength was 430nm.

[0026] In the process into which the buff r layer of th [xample 3] example 1 is grown up, TMA gas was passed in the amount of said inst ad of TMG, at the temperature of 600 degrees C, the buffer layer which consists of AlN on silicon on sapphire was grown up by 500A thickness, and also light emitting diod was obtained like the example 1. There 80microW Was an output of this light emitting diode by 20mA, and it was about 1.6 times as compared with the output of the conventional homozygous light mitting diode.

[0027] In th [example 4] xampl 2, it considered as the light emitting diode which a buffer layer is set to AlN like an example 3, and also has the multilayer of InGaN like an example 2. This light mitting diode was also 200microW in 20mA, and the radiant power output was 420nm of peak wavelengths.

[0028] In the [example 5] example 1, only TMG is stopped after buffer-layer growth and temperature is raised to 1030 d grees C. If it becomes 1030 degrees C, similarly, by making hydrogen into carrier gas, 6x10 -six-mol a part for /and silane gas will be passed by part for 2x10 -nine-mol/, ammonia will be passed for 54xten - six-mol a part for /and TMA by part for 4l./, TMG will be grown up for 30 minutes, and 2-micrometer Si dope n mold Ga0.9aluminum0.1N layer is grown up. [0029] Next, after growing up 200A Si dope n mold In0.14Ga0.86N layer like an example 1 on this Si dope n mold Ga0.9aluminum0.1N layer, Material gas is stopped and temperature is again raised to 1020 degrees C. TMG A part for 54x10 -six-mol/, 0.8-micrometer p mold Ga0.9aluminum0.1N layer is grown up pouring 6x10 -six-mol a part for /and Cp2Mg (magnesium cyclopentadienyl) by part for 3.6x10 -six-mol/, and pouring ammonia for TMA by part for 4l./.

[0030] It is made above, on a substrate A GaN buffer layer and Si dope n mold Ga0.9aluminum0.1N layer, After carrying out annealing of the wafer which carried out the laminating of Si dope n mold In0.14Ga0.86N layer and the Mg dope p mold Ga0.9aluminum0.1N layer to order like an example 1, When considered as light emitting diode, the radiant power output was 120microW in 20mA, and peak wavelength was the same as that of 400nm and an example 1.

[0031] In case the buffer layer of the [example 6] example 1 is grown up, in 510 degrees C, a part for 3x10 -six-mol/is passed [a part for ammonia (NH3) 4 l./, and TMG (trimethylgallium)] for 27x10-six-mol a part for /and TMA as reactant gas, and a Ga0.9aluminum0.1N buffer layer is grown up by about 200A thickness on silicon on sapphire.

[0032] Next, the 2-micrometer Si dope n mold Ga0.9aluminum0.1N layer which has the same composition as a buffer layer like an exampl 5 on the buffer layer is grown up.

[0033] next, an Si dope n type — a Ga0.9aluminum0.1N layer top — an example 2 — the same — carrying out — an Si dope n type — In0.14Ga0.86N layer 200 A and an Si dope n type — In0.25Ga0.75N layer 50 A and an Si dope n type — the laminating of the In0.14Ga0.86N layer 200 A is carried out to order, and it considers as a multilayer

[0034] When the p mold Ga0.9aluminum0.1N layer was furthermore grown up by 1-micrometer thickness like the example 5 on the multilayer and also it considered as light emitting diode similarly, in 20mA, 210microW and the peak wavelength of the radiant power output of this light emitting diode were 420nm.

[0035]

[Effect of the Invention] As explained above, since the blue light emitting device of this invention makes the structure terrorism structure to the double using the gallium-nitride system compound semiconductor, luminous efficiency can obtain a high blue luminescence device. Moreover, since light is emitted through the deep luminescence pin center, large made with Zn of a p type GaN layer, Mg, etc., there is about about 60nm of the luminescence full width at half maximum, and the light emitting devices of the conventional homozygous are very latus. On the other hand, since the light emitting device of terrorism structure uses luminescence between bands of an n type InGaN layer for the double of this invention, half-value width is very narrow, is about 25nm, and is below the half of the light emitting device of homozygous. For this reason, color purity is very good. Furthermore, since the blue light emitting device of this invention can change the luminescent color by the mole ratio of In of InXGa1-XN which is a luminous layer, it is not influenced by the impurity of a p type GaN layer. Therefore, the blue luminescence device excellent also in reliability is obtained. Moreover, since the blue light emitting device of this invention is applicable also to blue laser diode, the utility value on the industry is very large.

[Translation done.]

Mr. Kimberley Lachaine KIRBY EADES GALE BAKER P.O. Box 3432, Station D Ottawa CANADA K1P 6N9

June , 2003

VIA FACSIMILE (Page 1 of 1)

Your Ref:

41593

Our Ref:

528023

Applicant:

Canadian Patent Application No. 2,237,493

Nippon Paint Co., Ltd. et al.

Dear Mr. Lachaine:

Thank you for your April 16, 2003 letter.

With respect to EG-MO and EP-MO, the word "EP-MO" should have been written as "EG-MO". The word "EG-MO" is a code as used idiomatically. The letter "EG" means abbreviation of electric gilding, the letter "M" means nontreatment, such as no-treatment with chromate and the letter "O" means oiling.

If you have any questions, please do not hesitate to write to us.

Sincerely yours, AOYAMA & PARTNERS

Yasuhiro KITAHARA

YK:mo

P.S. Please acknowledge receipt of this letter by return facsimile.

lapan Patent Offic is not responsible for any lamages caused by the use of this translati n.

This docum nt has been translated by computer. So the translation may not r flect the original precisely.

***** shows the word which can not b translated.

*In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

Brief Description of the Drawings]

<u>Drawing 1</u>] Th type section view showing one structure of the blue light emitting device of this invention.

Drawing 2] The type section view showing one structure of the blue light emitting device of this invention.

<u>Drawing 3]</u> Th type section view showing the structure of the conventional blue light emitting device.

<u>Drawing 4]</u> Drawing showing the relation between the thickness of the InXGa1-XN layer of the blue light emitting device conc rning one example of this invention, and the relative luminescence intensity of a light emitting device.

Description of Notations]

.... Substrat 2 GaN buffer layer

3 n type GaN layer 4 n type InXGa1-XN layer

5 p type GaN layer

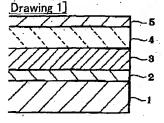
Translation done.]

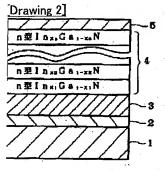
lapan Patent Office is not responsible for any lamages caused by the us of this translation.

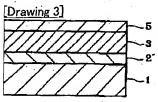
This document has been translated by computer. So the translation may not r flect the original precisely. ***** shows the word which can not be translated.

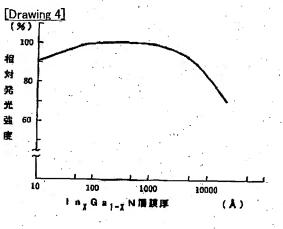
In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS









[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-177423

(43)公開日 平成6年(1994)6月24日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号 庁内整理番号 FΙ

技術表示箇所

H 0 1 L 33/00

A 7376-4M

審査請求 未請求 請求項の数5(全 5 頁)

(21)出願番号

特願平5-114541

(22)出願日

平成5年(1993)5月17日

(31)優先権主張番号 特願平4-204371

(32)優先日

平4(1992)7月7日

(33)優先権主張国

日本 (JP)

特願平4-293843

(31)優先權主張番号 (32)優先日

平 4 (1992)10月 6日

(33)優先権主張国

日本(JP)

(71)出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者 中村 修二

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化

学工業株式会社内

(72)発明者 向井 孝志

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化

学工業株式会社内

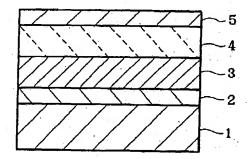
(54) 【発明の名称】 青色発光素子

(57)【要約】

(修正有)

【目的】 窒化ガリウム系化合物半導体を利用した青色 発光素子を高発光出力とできる構造を提供する。

【構成】 n型Ga...A1.N (0≦a<1)層3と、 n型InxGa1-xN(但し、Xは0<X<0.5の範囲で ある。) 層4と、p型Ga_{1-b}A1_bN (0≤b<1) 層 5とが順に積層された窒化ガリウム系化合物半導体を具 備するダブルヘテロ構造の青色発光素子。



【特許請求の範囲】

【請求項 1 】 $n 型 G a_1 ... A 1 ... N (0 <math>\leq$ a < 1) 層 と、 $n 型 I n_x G a_{1-x} N (但 U、 <math>x$ t 0 < x < 0 . 5 の範 囲である。) 層と、 $p 型 G a_{1-x} A 1 ... N (0 <math>\leq$ b < 1) 層とが順に積層された窒化ガリウム系化合物半導体を具備することを特徴とする青色発光素子。

【請求項2】 前記 n型 I nx G a 1-x N層は、X値の異なる多層膜よりなることを特徴とする請求項 I に記載の青色発光素子。

【請求項3】 前記 $n型In_xGa_{1-x}$ N層の膜厚は10 10 オングストローム \sim 0. 5μ mの範囲であることを特徴とする請求項1に記載の青色発光索子。

【請求項4】 前記n型 $Ga_{1-1}Al_1$ N層は、基板上に成長された $GaYAll_YN(0 \le Y \le 1)$ バッファ層の上に成長されていることを特徴とする請求項1に記載の青色発光素子。

【請求項5】 前記 p型 Ga_{1-} 、A1、N層の膜厚は0. 05μ m ~ 1 . 5μ mの範囲であることを特徴とする請求項1に記載の青色発光素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は青色発光ダイオード、青色レーザーダイオード等に使用される青色発光素子に係り、特に窒化ガリウム系化合物半導体を使用した青色発光素子の構造に関する。

[0002]

【従来の技術】青色ダイオード、青色レーザーダイオード等の発光デバイスに使用される実用的な半導体材料として窒化ガリウム(GaN)、窒化インジウムガリウム(InGaN)、窒化ガリウムアルミニウム(GaAl 30 N)等の窒化ガリウム系化合物半導体が注目されている。

【0003】従来提案されている窒化ガリウム系化合物 半導体を用いた発光素子として、図3に示す構造のもの がよく知られている。これは、まず基板1上に、AIN よりなるパッファ層2'、その上にn型GaN層3、そ の上にp型GaN層5とが順に積層された構造を有して いる。基板1には通常サファイアが用いられている。バ ッファ層2'は、特開昭63-188983号公報に記 載されているように、A1Nを介することにより、その 40 上に積層する窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を良 くする作用がある。n型GaN層には通常、Siまたは Geがドープされている。p型GaN層には通常、Mg またはZnがドープされているが、結晶性が悪いためp 型とはならず高抵抗なi型となっている。また、i型を 低抵抗なp型に変換する手段として、特開平2-427 70号公報において、表面に電子線照射を行う技術が開 示されている。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】一般に、とのようなホ 50 窒化カリウム系化合物半導体はノンドーブでもn型とな

モ接合の発光素子は発光出力が低いため、実用的ではない。発光出力を増大させ、実用的な発光素子とするためには、窒化ガリウム系化合物半導体を利用した発光素子を、好ましくはシングルヘテロ、さらに好ましくはダブルヘテロ構造とする必要がある。しかしながら、窒化ガリウム系化合物半導体においては、未たp型層を用いたダブルヘテロ構造の実用的な発光素子は報告されていない

【0005】従って本発明はこのような事情を鑑みてなされたものであり、窒化ガリウム系化合物半導体を利用した青色発光素子を高発光出力とできる新規な構造を提供するものである。

[0006]

【課題を解決するための手段】我々は、従来のホモ接合 GaNではなく、新たにInGaN層を発光層とすることによりダブルヘテロ構造の青色発光素子の開発に成功した。即ち、本発明の青色発光素子は、n型Ga_{1-a}A l_aN(0≤a<1)層と、n型In_xGa_{1-a}N(但し、xは0<x<0.5の範囲である。)層と、p型Ga_{1-b} 20 A l_aN(0≤b<1)層とが順に積層された窒化ガリウム系化合物半導体を具備することを特徴とする。また、前記n型In_xGa_{1-x}N層は、X値の異なる多層膜であってもよい。

【0007】図1に本発明の青色発光素子の一構造を示す。1は基板、2はGaNよりなるバッファ層、3はn型GaN層、4はn型 $In_xGa_{1-x}N$ 層、5はp型GaN層であり、これらが順に積層されたダブルヘテロ構造となっている。この構造の青色発光素子において、発光層はn型 $In_xGa_{1-x}N$ 層4であり、n型GaN属3とp型GaN層5はp9F1 同である。

【0008】基板1はサファイア、SiC、ZnO等の 材料が使用できるが、通常はサファイアが用いられる。 バッファ層2はGa,Al,,N(0≦Y≦1)で形成す ることができ、通常0.002 μm~0.5 μmの厚さ で形成する。好ましくはGaNで形成する方が、AIN よりも結晶性のよい窒化ガリウム系化合物半導体を積層 することができる。このGaNバッファ層の効果につい ては我々が先に出願した特願平3-89840号におい て述べており、サファイア基板の場合、従来のAINバ ッファ層よりもGaNよりなるバッファ層の方が結晶性 に優れた窒化ガリウム系化合物半導体が得られ、さらに 好ましくは成長させようとする窒化ガリウム系化合物半 導体と同一組成を有するパッファ層を、まずサファイア 基板上に低温で成長させることにより、バッファ層の上 の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を向上させるこ とができる。

【0009】 n型GaNB3はGaNO他にそのGaO一部をAIC置換したGaAINを使用することができる(即ち Ga_1AIN 、0 $\leq a$ <1)。またこれらの 窒化ガリウム系化合物半導体はノンドープでもn型とな る性質があるが、例えばSi、Ge等のn型不純物をドープして好ましいn型としてもよい。

【0010】p型GaN層5もGaNの他にそのGaの一部をAIで置換したGaAINを使用することができる(即ちGa1-,AI,N、0 \leq b<1)。このp型GaN層5は本発明の素子の構造においてはクラッド層として作用するものであり、Mg、Zn等のp型不純物をドーブしながちGa1-,AI,N層を成長させた後、例えば我々が先に出願した特願平3-357046号に記載したように、400 C以上好ましくは600 C以上の温度でアニーリングを行うことにより低抵抗なp型とすることができる。その膜厚は、0.05 μ m~1.5 μ mの厚さで形成することが好ましい。0.05 μ mよりも薄いとクラッド層として作用しにくく、また1.5 μ mよりも厚いと前記方法でp型化しにくい傾向にある。

【0011】n型 $In_xGa_{1-x}N$ 層4は、例えば、有機 金属気相成長法により、Ga、In等の原料ガスのガス のキャリアガスとして窒素を用い、原料ガス中のガリウムに対するインシウムのモル比を1より多くして、さらに成長温度を600 Cより高い温度として、n型不純物としてSi、またはGeをドープすることにより成長させることができる。SiまたはGeは $In_xGa_{1-x}N$ 中に 10^{16} /cm² \sim 1 0^{12} /cm²、好ましくは 10^{11} \sim 1 0^{10} /cm² の量でドープすることにより発光出力が増大する

【0012】さらに、前記n型 I nx G a1-x N層 4 の I n混晶比、即ちx値は 0 < X < 0.5 の範囲、好ましくは 0.01 < X < 0.5 の範囲に調整する必要がある。 0 より多くするととにより、 I nx G a1-x N層 4 が発光層として作用し、 0.5 以上になるとその発光色が黄色と 30 なるため、青色発光素子として使用し得るものではない。

【0013】また、図2に示すように、x値が0<x<0.5の範囲で、 $In_xGa_{1-x}N$ 層4をx値の異なる多層膜としてもよい。多層膜とすることにより、 $Collin_xGa_{1-x}N$ 層4が単一量子井戸構造、および多重量子井戸構造となるため、発光出力が格段に向上し、さらにレーザーダイオードにした場合では、しきい値電流を低下させることができる。

【0014】 $n型1n_xGa_{1-x}N層4は10オングストローム~0.5 <math>\mu$ m、さらに好ましくは 0.01μ m~0. 1μ mの厚さで形成することが望ましい。また、多層膜とした場合においても、その総膜厚を前記範囲内に調整する方がよい。なぜなら、10オングストロームより薄いか、または 0.5μ mよりも厚いと十分な発光出力が得られないからである。これは、窒化ガリウム系化合物半導体にしか見られない傾向である。図4は、図1に示す構造の発光素子の発光層である1nGaNB40 混晶比を1n0.1Ga0.9Nとした場合、その1n0.1Ga0.9N圏の膜厚と、発光素子の相対発光強度との関係

を示す図である。このように、本発明の青色発光素子において発光層の膜厚を変化させることにより、発光強度が変化する。特にその膜厚が0.5μmを超えると急激に低下する傾向にある。従って、発光層の膜厚は90%以上の相対発光強度を有する10オングストローム~0.5μmの範囲が好ましい。なお、n型InGaN層4を多層膜とした場合においても、同様の結果が得られた。

[0015]

【作用】本発明の青色発光素子では、 $n型In_xGa_{1-x}$ N層を発光層としたダブルへテロ構造としているため、従来のホモ接合Ga Nに比して、発光出力が格段に向上する。しかも、従来のホモ接合Ga Nではp型Ga N層が発光層であったが、本発明ではn型 $Ga_{1-x}Al_x$ N層とがクラッド層、 In_xGa_{1-x} N層が発光層として作用し、そのX値を0 < x < 0. 5の範囲とすることにより、色純度が良く発光出力の高い青色発光素子とすることができる。

[0016]

【実施例】以下有機金属気相成長法により、本発明の青 色発光素子を製造する方法を述べる。

【0017】 [実施例1]まず、よく洗浄したサファイア基板を反応容器内にセットし、反応容器内を水素で十分置換した後、水素を流しながら、基板の温度を1050℃まで上昇させ、20分間保持しサファイア基板のクリーニングを行う。

【0018】続いて、温度を510℃まで下げ、反応ガスとしてアンモニア(NH。)4リットル/分と、TMG(トリメチルガリウム)を27×10~モル/分、キャリアガスとして水素を2リットル/分で、基板表面に流しながら、1分間保持して、サファイア基板上にGaNバッファー層を約200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0019】バッファ層成長後、TMGのみ止めて、温度を1030℃まで上昇させる。1030℃になったら、同じく水素をキャリアガスとして、TMGを54×10~モル/分と、シランガスを2×10~9モル/分、アンモニアを4リットル/分で流して30分間成長させ、SiFープn型GaN層を2μm成長させる。

【0020】n型GaN層成長後、原料ガスを止め、温度を800℃にして、キャリアガスを窒素に切り替え、 窒素を2リットル/分、原料ガスとしてTMGを2×1 0-*モル/分と、TMI(トリメチルインジウム)を1 ×10-*モル/分、シランガスを2×10-*モル/分、 アンモニアを4リットル/分で10分間流しながら、S iドープn型In0.14Ga0.86N層を200オングスト ローム成長させる。

【0021】SiFーブn型In0.14Ga0.86N層成長後、原料ガスを止め、再び温度を1020℃まで上昇させ、TMGを54×10-*モル/分、Cp2Mg(シク

ロベンタジェニルマグネシウム)を3.6×10-6モル /分、アンモニアを4リットル/分で流しながら、p型 GaN層を0. 8 μm成長させる。

【0022】p型GaN層成長後、基板を反応容器から 取り出し、アニーリング装置にて窒素雰囲気中、700 ℃で20分間アニーリングを行い、最上層のp型GaN 層をさらに低抵抗化する。

【0023】以上のようにして得られたウエハーのp型 GaN層、およびn型In0.14Ga0.86Nの一部をエッ チングにより取り除き、n型GaN層を露出させ、p型 10 GaN層、およびn型GaN層にオーミック電極を設 け、500μm角のチップにカットした後、常法に従 い、発光ダイオードとしたところ、発光出力は20mA において120μWであり、ピーク波長は400nmで

【0024】[実施例2]実施例1において、Siドー ブn型 I n 0.14G a 0.86N層を成長させた後、続いてT MIの流量を2×10つモル/分に変えて、その上にS i ドープn型 I n 0.25G a 0.75N層を50オングストロ ーム成長させた。さらに、n型In0.25Ga0.75N層成 20 長後、TMIの流量を1×10 モル/分に変えて、S i トープ I n 0.14G a 0.86N層を200オングストロー ム成長させた。後は、実施例1と同様にして発光ダイオ ードとした。つまり、実施例1のSiドープn型Inx Ga, N層を、基板側から順に、In 0.14Ga 0.86N 層200オングストローム、In0.25Ga0.75N層50 オングストローム、In 0.14G a 0.86N層200オング ストロームの多層膜構造とした。この発光ダイオードの 発光出力は20mAにおいて240μWであり、ピーク 波長は420nmであった。

【0025】 [比較例] In 0.14G a 0.86N層を成長さ せない他は実施例1と同様にして、ホモ接合GaN発光 ダイオードを得た。この発光ダイオードの発光出力は、 20mAで50μWであり、ピーク波長は430nmで あった。

【0026】 [実施例3] 実施例1のバッファ層を成長 させる工程において、TMGの代わりにTMAガスを同 量で流し、600℃の温度で、サファイア基板上に、A 1Nよりなるパッファ層を500オングストロームの膜 厚で成長させる他は、実施例1と同様にして発光ダイオ 40 ードを得た。この発光ダイオードの出力は20mAで8 0μWあり、従来のホモ接合発光ダイオードの出力に比 して約1.6倍であった。

【0027】[実施例4]実施例2において、バッファ 層を実施例3のごとくA1Nとする他は実施例2と同様 にして In Ga Nの多層膜を有する発光ダイオードとし た。この発光ダイオードも発光出力は20mAにおいて 200µWであり、ピーク波長420nmであった。

【0028】[実施例5]実施例1において、バッファ

昇させる。1030℃になったら、同じく水素をキャリ アガスとして、TMGを54×10~モルノ分と、TM Aを6×10-0モル/分と、シランガスを2×10-0モ ル/分、アンモニアを4リットル/分で流して30分間 成長させ、Siドープn型Ga0.9A I 0.1N層を2 μm

【0029】次にこのSiドープn型Ga0.9Al0.1N 層の上に、実施例1と同様にしてSiドープn型 In 0. 14G a 0.86N層を200オングストローム成長させた 後、原料ガスを止め、再び温度を1020℃まで上昇さ せ、TMGを54×10-6モル/分と、TMAを6×1 0-6モル/分と、Cp2Mg (シクロペンタジエニルマ グネシウム)を3.6×10-6モル/分、アンモニアを 4リットル/分で流しながら、p型Ga0.9A10.1N層 を0.8 µm成長させる。

【0030】以上のようにして、基板の上に、GaNバ ッファ層と、Siドープn型Ga0.9Al0.1N層と、S iドープn型In0.14Ga0.86N層と、Mgドープp型 Ga0.9A10.1N層とを順に積層したウエハーを実施例 1と同様にしてアニーリングした後、発光ダイオードと したところ、発光出力は20mAにおいて120μWで あり、ピーク波長は400 nmと実施例1と同一であっ tc.

【0031】[実施例6]実施例1のバッファ層を成長 する際、510℃において、反応ガスとしてアンモニア (NH₁) 4リットル/分と、TMG(トリメチルガリ ウム) を27×10 'モル/分と、TMAを3×10-6 モル/分とを流し、サファイア基板上にGa0.9A 10.1 Nバッファー層を約200オングストロームの膜厚で成 30 長させる。

【0032】次にそのバッファ層の上に実施例5と同様 にしてバッファ層と同一組成を有するSiドープn型G a0.9A 10.1N層を2 μm成長させる。

【0033】次にSiドーブn型Ga0.9A10.1N層の 上に、実施例2と同様にして、Siドープn型In0.14 Ga0.86N層200オングストロームと、Siドープn 型 l n 0.25G a 0.75N層5 0 オングストロームと、Si ドープn型In0.14Ga0.86N層200オングストロー ムを順に積層し多層膜とする。

【0034】さらにその多層膜の上に実施例5と同様に してp型Ga0.9A l 0.1N層をl μmの膜厚で成長させ る他は、同様にして発光ダイオードとしたところ、この 発光ダイオードの発光出力は20 mAにおいて210 μ W、ピーク波長は420nmであった。

[0035]

【発明の効果】以上説明したように、本発明の青色発光 素子は、その構造を窒化ガリウム系化合物半導体を利用 したダブルヘテロ構造としているため、発光効率が高い 青色発光デバイスを得ることができる。また、従来のホ 層成長後、TMGのみ止めて、温度を1030℃まで上 50 モ接合の発光素子は、p型GaN層のZn、Mg等によ

って作られる深い発光センターを介して発光するため、 発光ピークの半値幅がおよそ60 nmぐらいあり、非常 に広い。一方、本発明のダブルヘテロ構造の発光素子 は、n型 [nGaN層のバンド間発光を利用するので半 値幅が非常に狭く、およそ25 n mであり、ホモ接合の 発光素子の半分以下である。このため非常に色純度がよ い。さらに、本発明の青色発光素子は発光層であるIn xGa1-xNのInのモル比によって発光色を変えること ができるため、p型GaN層の不純物に左右されること がない。そのため信頼性にも優れた青色発光デバイスが 10 1・・・・・基板 得られる。また本発明の青色発光素子は青色レーザーダ イオードにも適用できるため、その産業上の利用価値は 非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の青色発光素子の一構造を示す模式断米

*面図。

【図2】 本発明の青色発光素子の一構造を示す模式断 面図。

8

[図3] 従来の青色発光素子の構造を示す模式断面 図。

【図4】 本発明の一実施例に係る青色発光素子の In *Ga1-*N層の膜厚と、発光素子の相対発光強度との関 係を示す図。

【符号の説明】

ッファ層 3····n型GaN層 4····n型In

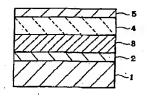
xGa_{1-x}N層.

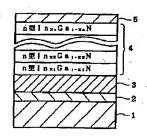
5・・・・p型GaN層

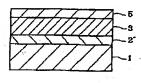
【図1】

【図2】

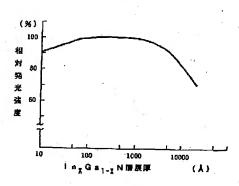
[図3]







[図4]



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載 【部門区分】第7部門第2区分 【発行日】平成9年(1997)1月10日

【公開番号】特開平6-177423 【公開日】平成6年(1994)6月24日 【年通号数】公開特許公報6-1775 【出願番号】特願平5-114541 【國際特許分類第6版】

H01L 33/00

[FI]

H01L 33/00

A 7809-2K

【手続補正書】

【提出日】平成8年1月31日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体発光素子およびその製造方法 【特許請求の範囲】

【請求項1】 n型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第1の半導体層と、該第1の半導体層上に設けられ、n型不純物がドープされた、インジウム、ガリウムおよび窒素を含む窒化ガリウム系化合物半導体からなる第2の半導体層と、該第2の半導体層上に設けられ、p型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第3の半導体層とからなる窒化ガリウム系化合物半導体積層構造を有することを特徴とする半導体発光素子。

【請求項2】 第1の半導体層が、 $n型Ga_{1-1}A1_nN$ (Cこで、 $0 \le a < 1$)からなり、第3の半導体層が、 $p \ge Ga_{1-1}A1_nN$ (Cこで、 $0 \le b < 1$)からなることを特徴とする請求項1記載の半導体半導体発光素子。 【請求項3】 第2の半導体層にドープされるn型不純物がSiまたはGeであることを特徴とする請求項1または2に記載の半導体発光素子。

【請求項4】 第2の半導体層が、窒化インジウムガリウムで形成されていることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項記載の半導体発光素子。

【請求項5】 第2の半導体層が、1 nx Ga_{1-x} N (C C で、0 < X < 0 . 5) で形成されていることを特徴とする請求項4記載の半導体発光素子。

【請求項6】 第2の半導体層が、互いに組成の異なる 窒化ガリウム系化合物半導体よりなる多層膜で形成され ていることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1 項記載の半導体発光素子。

【請求項7】 第2の半導体層が、互いにx値の異なる $In_xGa_{1-x}N$ (ここで、0 < x < 0.5)よりなる多

層膜で形成されていることを特徴とする請求項6 に記載 の半導体発光素子。

【請求項8】 第2の半導体層が、10オングストローム~0.5 μmの膜厚を有することを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項記載の半導体発光素子。

【請求項9】 第1の半導体層は、基板上に成長された Ga,Al,N (ととで、0≦Y≦1) よりなるバッファ層の上に成長されていることを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項に記載の半導体発光素子。

【請求項10】 第3の半導体層が、0.05μm~ 1.5μmの膜厚を有することを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1項に記載の半導体発光素子。

【請求項11】 有機ガリウム化合物と窒素化合物とを包含する第1の原料ガスを用いて、n型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第1の半導体層を気相成長させる工程、有機インシウム化合物、有機ガリウム化合物および窒素化合物を包含し、かつn型不純物源を含む第2の原料ガスを用いて、該第1の半導体層上に、該n型不純物がドープされた、インシウム、ガリウムおよび窒素を含む窒化ガリウム系化合物半導体からなる第2の半導体を気相成長させる工程、および有機ガリウム化合物と窒素化合物とを包含し、かつp型不純物源を含む第3の原料ガスを用いて、該第2の半導体層上に、p型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第3の半導体層を気相成長させる工程を包含する半導体発光素子の製造方法。

【請求項12】 第1の原料ガスが、n型不純物源をさらに含むことを特徴とする請求項11記載の製造方法。 【請求項13】 第1の原料ガスが、有機アルミニウム化合物をさらに含むことを特徴とする請求項11または12記載の製造方法。

【請求項14】 第3の原料ガスが、有機アルミニウム 化合物をさらに含むことを特徴とする請求項11ないし 13のいずれか1項記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体発光素子お

よびその製造方法に係り、特に窒化ガリウム系化合物半 導体積層構造を有する半導体発光素子およびその製造方 法に関する。

[0002]

【従来の技術】発光ダイオード、レーザーダイオード等の半導体発光デバイスに使用される実用的な半導体材料として窒化ガリウム(GaN)、窒化インジウムガリウム(InGaN)、窒化ガリウムアルミニウム(GaAIN)等の窒化ガリウム系化合物半導体が注目されている。

【0003】従来提案されている窒化ガリウム系化合物 半導体を用いた発光素子として、図3に示す構造のもの がよく知られている。この発光素子は、基板1上に、A 1Nよりなるパッファ層2と、n型GaN層3と、p型 GaN層5とが順に積層された構造を有している。通 常、基板1にはサファイアが用いられている。基板1上 に設けられたA1Nからなるバッファ層2は、特開昭6 3-188983号公報に記載されているように、その 上に積層される窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を 向上させる。n型GaN層3は、n型不純物としてSi またはGeがドープされてn型となっている。p型Ga N層5は、p型不純物としてMgまたはZnがドープさ れることが多いが、結晶性が悪いためp型とはならず高 抵抗なi型となっている。i型を低抵抗なp型に変換す る手段として、特開平2-42770号公報には、表面 に電子線昭射を行う技術が開示されている。

【0004】一般に、図3に示すホモ接合の発光素子は発光出力が低く、実用的ではない。発光出力を増大させ、実用的な発光素子とするためには、窒化ガリウム系化合物半導体積層構造を、好ましくはシングルへテロ、さらに好ましくはダブルへテロ構造とする必要があることがわかった。しかしながら、窒化ガリウム系化合物半導体においては、未だり型層を用いたダブルへテロ構造の実用的な発光素子は報告されていない。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような事情を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、高出力な半導体発光素子を実現できる、窒化ガリウム系化合物半導体を利用した半導体発光素子と、その製造方法を提供するものである。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、n型不純物をドープしたInGaN層を発光層として用いることにより、従来は達成し得なかったダブルへテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子を実現することに成功した。

【0007】すなわち、本発明によれば、n型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第1の半導体層と、該第1の半導体層上に設けられ、n型不純物がドープされた、インジウム、ガリウムおよび窒素を含む窒化ガリウム系

化合物半導体からなる第2の半導体層と、該第2の半導体層上に設けられ、p型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第3の半導体層とからなる窒化ガリウム系化合物半導体積層構造を有することを特徴とする半導体発光素子が提供される。

【0008】上記第1の半導体層は、n型 Ga_{1-1} A I、N (ことで、 $0 \le a < 1$) で形成することができ、上記第3の半導体層は、p型 Ga_{1-1} A I I N (ことで、 $0 \le b < 1$) で形成することができる。

【0009】上記第2の半導体層にドープされるn型不純物はSiまたはGeより選ぶことができる。

【0010】上記第2の半導体層は、窒化インジウムガリウム(Inx Ga_{1-x} N、0 < X < 1)で形成される。 【0011】上記第2の半導体層が、Inx Ga_{1-x} N (ここで、0 < X < 0.5)で形成されると、該第2の 半導体層の結晶性が良いので、高発光出力が維持できる。

【0012】上記第2の半導体層が、互いに組成の異なる窒化ガリウム系化合物半導体よりなる多層膜で形成される。つまりインジウムとガリウム、および窒素を含み、かつn型不純物がドープされた窒化ガリウム系化合物半導体Aと、インジウムとガリウムとの組成比が前記半導体Aと異なる組成で含まれ、かつn型不純物がドープされた窒化ガリウム系化合物半導体Bよりなる多層膜で形成できる。

【0013】第2の半導体層が、互いにx値の異なる I n_x G a_{1-x} N(C C で、0 < x < 0 、5)よりなる多層 膜で形成されると、同じく結晶性が良いので、高発光出力が維持できる。

【0014】上記第2の半導体層が、10 オングストローム \sim 0、5 μ mの膜厚を有することが好ましい。 【0015】上記第1 の半導体層は、基板上に成長されたG a_v A 1_{1-v} N (C C C O \leq Y \leq 1)よりなるバッファ層の上に成長されていると結晶性が良い。とを特徴とする

【0016】上記第3の半導体層は、0.05μm~ 1.5μmの膜厚を有することが好ましい。

【0017】本発明の半導体発光素子は、有機ガリウム化合物と窒素化合物とを包含する第1の原料ガスを用いて、n型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第1の半導体層を気相成長させる工程、有機インジウム化合物、有機ガリウム化合物および窒素化合物を包含し、かつn型不純物源を含む第2の原料ガスを用いて、該第1の半導体層上に、該n型不純物がドープされた、インジウム、ガリウムおよび窒素を含む窒化ガリウム系化合物半導体からなる第2の半導体を気相成長させる工程、および有機ガリウム化合物と窒素化合物とを包含し、かつp型不純物源を含む第3の解ガスを用いて、該第2の半導体層上に、p型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第3の半導体層を気相成長させる工程を包含する半導体

発光素子の製造方法によって製造することができる。 【0018】上記第1の原料ガスは、n型不純物源をさ らに含むことが好ましい。

【0019】上記第1の第1の原料ガスは、有機アルミニウム化合物をさらに含むことができる。

【0020】上記第3の原料ガスは、有機アルミニウム 化合物をさらに含むことができる。

【0021】図1は、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の一構造を示すものである。この発光素子は、基板11上に、バッファ層12を介して、n型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第1の半導体層13と、n型不純物がドープされたインジウムとガリウムと窒素とを含む窒化物半導体InxGa1-xN(0<×<1)からなる第2の半導体層14と、p型窒化ガリウム系化合物半導体からなる第3の半導体層15とが順に積層されてなるダブルヘテロ構造の半導体積層構造を有する。この構造の発光素子において、発光層はInxGa1-xN層14であり、第1の半導体層13と、第3の半導体層15はクラッド層となっている。

【0022】基板11はサファイア、SiC、ZnO等の材料が使用できるが、通常はサファイアが用いられる

【0023】バッファ層12は $Ga_vAl_{1-v}N$ (0 \leq Y \leq 1)で形成することができ、通常0.002 μ m \sim 0.5 μ m o 厚さに形成される。GaNは、AlNよりもその上に結晶性のよい窒化ガリウム系化合物半導体を積層することができるので、GaNで形成することが好ましい。CoGaNバッファ層の効果については本出願人が先に出願した特願平3-89840号において述べており、サファイア基板を用いた場合、従来のAlNバッファ層よりもGaNよりなるバッファ層の方が結晶性に優れた窒化ガリウム系化合物半導体が得られ、さらに好ましくは成長させようとする窒化ガリウム系化合物半導体と同一組成を有するバッファ層を、まずサファイア基板上に低温で成長させることにより、当該バッファ層に積層される窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を向上させることができる。

【0024】第1の半導体層13は、n型GaNにより、あるいはそのGaの一部をA1で置換したGaA1Nにより形成することができる。すなわち第1の半導体層13は、Ga₁₋AJ₂N(0≦a<1)で形成することができる。窒化ガリウム系化合物半導体はノンドープでもn型となる性質があるが、例えばSi、Ge等のn型不純物をドープして好ましいn型としてもよい。

【0025】第3の半導体層15は、p型GaNにより、あるいはそのGaの一部をA1で置換したGaA1 Nにより形成することができる。すなわち第3の半導体層15は、Ga₁-A1.N(0≦b<1)で形成することができる。この第3の半導体層15は、本発明の素子の構造においては、クラッド層として作用するものであ り、Mg、Zn等のp型不純物をドーブしながらGa1. N層を成長させた後、例えば本出願人が先に出願した特願平3-357046号に記載したように、400 °C以上、好ましくは600 °C以上の温度でアニーリングを行うことにより低抵抗なp型とすることができる。また第30半導体層15は、0.05 μ m \sim 1.5 μ mo厚さに形成することが好ましい。その厚さが0.05 μ mよりも薄いとクラッド層として作用しにくく、またその厚さが1.5 μ mよりも厚いと前記方法でp型層に転化されにくい傾向にある。

【0026】n型不純物をドープした第2の半導体層 1 4は、例えば、有機金属気相成長法により、600℃より高い温度で、Ga源、In源、N源からなる原料ガスに、n型不純物源のガスを添加したものを、キャリアガスとして窒素を用いて、第1の半導体層 13の上に成長させることができる。その場合、原料ガス中のガリウムに対するインジウムのモル比を 1 より多くすることが望ましい。

【0027】第2の半導体層中14にドープするn型不純物としてはSi、またはGeを挙げることができる。また第2の半導体層14にはn型不純物を10¹⁶/cm²~10²⁶/cm²の量でドープすることにより、発光素子の発光出力を増大させることができる。

[0028] さらに、第2の半導体層 [0028] 4を形成する [0028]

【0029】図2は本発明の半導体発光素子の他の構造を示す断面図である。この図が図1と異なる点は、第2の半導体層14を、組成の異なる窒化ガリウム系化合物半導体よりなる多層膜としているところである。具体的に述べると、インシウムとガリウム、および窒素を含み、かつn型不純物がドーブされた窒化ガリウム系化合物半導体Aと、インシウムとガリウムとの組成比が前記半導体Aと異なる組成で含まれ、かつn型不純物がドーブされた窒化ガリウム系化合物半導体Bよりなる多層膜で形成されている。多層膜で形成することにより第2の半導体層14が多重量子井戸構造となるため、発光素子の発光出力を向上させることができる。また、レーザダイオードにした場合ではしきい値電流を低下させることができる。

【0030】第2の半導体層14を多層膜とする場合、 X値が0 < x < 0. 5の範囲で、 $I_{n_x}G_{a_{1-x}}$ N層4をX 値の異なる多層膜とすることが好ましい。

[0031]第2の半導体層14は10オングストロームない $00.5 \mu m$ 、さらに好ましくは $0.01 \mu m$ ~ $0.1 \mu m$ の厚さで形成することが望ましい。また、多

層膜とした場合においても、その総膜厚を前記範囲内に 調整する方が望ましい。その厚さが、10オングストロ ームより薄いか、または0.5μmよりも厚いと十分な 発光出力が得られない傾向にある。これは、窒化ガリウ ム系化合物半導体にしか見られない傾向である。図4 は、図1に示す構造の発光素子の発光層である第2の半 導体層 1 4 を n 型不純物をドープした I n 0.1G a 0.9N により形成した場合、その第2の半導体層14の膜厚 と、得られる発光素子の相対発光強度との関係を示すグ ラフ図である。図4に示されているように、本発明の発 光素子において、発光層である第2の半導体層14の膜 厚を変化させることにより、発光強度が変化する。特に その膜厚が O. 5 µ mを超えると急激に低下する傾向に ある。従って、第2の半導体層14の膜厚は、得られる 発光素子が90%以上の相対発光強度を有するように、 10オングストロームないし0.5μmの範囲とすると とが好ましい。なお、第2の半導体層14を多層膜とし た場合においても、同様の結果が得られた。

【0032】本発明の発光素子では、n型不純物をドープしたInxGa1-xN層を発光層としたダブルヘテロ構造の半導体積層構造を有するため、従来のホモ接合構造のGaN系発光素子に比べて、発光出力が格段に向上する。しかも、従来のホモ接合構造のGaN系発光素子では、p型GaN層が発光層であったが、本発明ではn型の第1の半導体層と、p型の第3の半導体層はクラッド層として作用し、InxGa1-xN層が発光層として作用する。しかも、発光層にn型不純物がドープされているので、発光出力の高い発光素子が実現される。

[0033]

【実施例】以下、本発明をそのより具体的な例により説明する。これら例においては、有機金属気相成長法により各半導体層が形成されている。使用した反応装置は、反応容器内のサセプター上に載置された基板を加熱しながら、その基板に向かってキャリアガスと共に原料ガスを供給して窒化ガリウム系化合物半導体を成長させる機構を有するものを用いた。

[0034]例1

まず、よく洗浄したサファイア基板を反応容器内のサセプターにセットし、反応容器内を水素で十分置換した後、水素を流しながら、基板の温度を1050℃まで上昇させ、20分間保持しサファイア基板のクリーニングを行う。

【0035】続いて、温度を510℃まで下げ、反応ガスとしてアンモニア(NH,)4リットル/分と、TMG(トリメチルガリウム)を27×10°モル/分、キャリアガスとして水素を2リットル/分の割合で、基板表面に流しながら、1分間保持して、サファイア基板上にGaNバッファー層を約200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0036】パッファ層成長後、TMGのみの供給を停

止し、温度を1030℃まで上昇させる。1030℃に 達した後、同じく水素をキャリアガスとして用い、TM Gを54×10°モル/分、シランガスを2×10°モル/分、およびアンモニアを4リットル/分で流して3 0分間成長させ、Siドープn型GaN層を2μm成長させる。

【0037】n型GaN層成長後、全原料ガスの供給を止め、温度を800℃にして、キャリアガスを窒素に切り替え、その窒素を2リットル/分の割合で、かつ原料ガスとしてTMGを2×10°*モル/分、TMI(トリメチルインジウム)を1×10°*モル/分、シランガスを2×10°*モル/分、およびアンモニアを4リットル/分で10分間流して、SiドーブIn0.14Ga0.86N層を200オングストロームの厚さに成長させる。

【0038】SiFープIn0.14Ga0.86N層成長後、全原料ガスを止め、再び温度を1020 Cまで上昇させ、TMGを54× 10^{-6} モルノ分、Cp2Mg(シクロペンタジエニルマグネシウム)を3.6× 10^{-6} モルノ分、およびアンモニアを4リットルノ分の割合で流しなが5、p型GaN層を0.8 μ mの厚さに成長させる。

【0039】p型GaN層成長後、基板を反応容器から取り出し、アニーリング装置にて窒素雰囲気中、700℃で20分間アニーリングを行い、最上層のp型GaN層をさらに低抵抗化する。

【0040】以上のようにして得られたウェハーのp型 GaN層、およびSiFープIn0.14Ga0.86Nの一部 をエッチングにより取り除き、n型GaN層を露出させ、p型GaN層、およびn型GaN層にオーミック電極を設け、 500μ m角のチップにカットした後、常法に従い、発光ダイオードとしたところ、その発光出力は 20mAにおいて 120μ Wであり、ビーク波長は400m

[0041]例2

例1において、Siドーブn型In0.14Ga0.86N層を成長させた後、続いてTMIの流量を2×10 でルノ分に変えて、その上にSiドープIn0.25Ga0.75N層を50オングストローム成長させた。続いて、TMIの流量を1×10 でモルノ分に変えて、SiドープIn0.14Ga0.86N層を200オングストローム成長させた。後は、実施例1と同様にして発光ダイオードとした。つまり、例1の発光層を、順にIn0.14Ga0.86N層200オングストローム、In0.25Ga0.75N層50オングストローム、In0.14Ga0.86N層200オングストローム、In0.14Ga0.86N層200オングストローム、In0.14Ga0.86N層200オングストローム、In0.14Ga0.86N層200オングストロームの多層膜構造とした。この発光ダイオードの発光出力は20mAにおいて240μWであり、ビーク波長は420nmであった。

[0042]例3

例1のバッファ層を成長させる工程において、TMGの 代わりにTMAガスを同量で流し、600℃の温度で、 サファイア基板上に、AINよりなるバッファ層を500オングストロームの膜厚で成長させる他は、実施例1と同様にして発光ダイオードを得た。この発光ダイオードの出力は20mAで80μWあり、GaNよりなるバッファ層に比べてやや出力は低下したが、従来のホモ接合発光ダイオードの出力に比べると約1.6倍もあった。

[0043]例4

例2において、バッファ層を例3のごとくAINとする他は実施例2と同様にしてInGaNの多層膜を有する発光ダイオードとした。この発光ダイオードも発光出力は20mAにおいて200μWであり、ビーク波長420nmであった。

[0044]例5

【0047】例6

例1のSiドーブn型GaN層を成長させる工程において、1030℃で、同じく水素をキャリアガスとして、TMGを54×10 °モル/分と、TMAを6×10 °モル/分と、シランガスを2×10 °モル/分、アンモニアを4リットル/分で流して30分間成長させ、Siドーブn型Ga0.9A10.1N層を2μm成長させる。【0045】次にこのSiドーブn型Ga0.9A10.1N層の上に、例1と同様にしてSiドーブIn0.14Ga0.86N層を200オングストローム成長させた後、原料ガスを止め、再び温度を1020℃まで上昇させ、TMG

を 5.4×1.0^{-6} モル/分と、 $TMAを<math>6 \times 1.0^{-6}$ モル/分と、 Cp_2Mg (シクロペンタジエニルマグネシウム)を 3.6×1.0^{-6} モル/分、アンモニアを4リットル/分で流しながら、Mgドープp型 $Ga_0.9A_10.1N$ 層を 0.8μ m成長させる。

【0046】以上のようにして、基板の上に、GaNバッファ層と、Siドープn型Ga0.9A 10.1N層と、Siドープn型Ga0.86N層と、Mgドープp型Ga0.9A 10.1N層とを順に積層したウエハーを、実施例1と同様にしてアニーリングした後、発光ダイオードとしたところ、発光出力は20mAにおいて120μWであり、ピーク液長は400mmと例1と同一であった。

実施例1のバッファ層を成長する際、510°Cにおいて、反応ガスとしてアンモニア(NH,)4リットル/分と、TMG(トリメチルガリウム)を27×10°モル/分とを流し、サファイア基板上にGa0.9A10.1Nバッファー層を約200オングストロームの膜厚で成長させる。

[0048]次にそのバッファ層の上に例5と同様にしてバッファ層と同一組成を有するSiF-プn型 $Ga0.9Al0.1N層を<math>2\mu$ m成長させる。

【0049】次にSiFープn型Ga0.9A10.1N層の上に、例2と同様にして、SiFープIn0.14Ga0.86 N層200オングストロームと、SiFープIn0.25Ga0.75N層50オングストロームと、SiFープIn0. 14G a 0.86N層 2 0 0 オングストロームを順に積層し多層膜とする。

【0050】さらにその多層膜の上に実施例5と同様にしてp型Ga0.9A 10.1N層を1μmの膜厚で成長させる他は、同様にして発光ダイオードとしたところ、この発光ダイオードの発光出力は20mAにおいて210μ

W、ビーク波長は420nmであった。

[0051]比較例

例1の1 n 0.14G a 0.86N層を成長させない他は実施例 1 と同様にして、ホモ接合G a N発光ダイオードを得た。この発光ダイオードの発光出力は、20mAで50μWしかなく、ビーク波長は430nmであった。 【0052】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の青色発光素子は、その構造を窒化ガリウム系化合物半導体を利用したダブルヘテロ構造としているため、発光効率が高い半導体発光デバイスを得ることができる。また、従来のホモ接合の発光素子は、p型GaN層のZn、Mg等によって作られる深い発光センターを介して発光するため、発光ビークの半値幅がおよそ60nmぐらいあり、非常に広い。一方、本発明のダブルヘテロ構造の発光素子は、n型不純物をドープしたInGaN層のバンド間発光を利用するので半値幅が狭く、およそ25nmであり、ホモ接合の発光素子の半分以下である。このため非常に色純度がよい。

【0053】さらに、従来のp型GaNを用いたホモ接合構造の発光素子は、その発光色がp型GaNにドープされた不純物の種類、量等によって変化するため、安定性に乏しいが、本発明の発光素子は発光層であるIn、Ga_{1-x}NのInのモル比を変えることにより、発光色をそれに応じて変えることができるため、安定して信頼性に優れた半導体発光デバイスが得られる。

【0054】なお、以上の説明は主として発光ダイオードに関するものであるが、本発明はレーザダイオードにも適用でき、その産業上の利用価値は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の半導体発光素子の一構造を示す模式 断面図

【図2】 本発明の半導体発光素子の他の構造を示す模式的面図。

【図3】 従来の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の一構造を示す模式断面図。

【図4】 本発明の半導体発光素子に係る発光層の膜 厚、発光素子の相対発光強度との関係を示す図。

【符号の説明】 11・・・・ 基板

11..... 至10

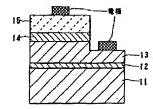
12・・・・・GaNバッファ層

13・・・・第1の半導体層

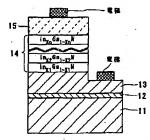
14・・・・第2の半導体層

15・・・・第3の半導体層

【手続補正2】 【補正対象書類名】図面 【補正対象項目名】図1 【補正方法】変更 【補正内容】 【図1】



【手続補正3】 【補正対象書類名】図面 【補正対象項目名】図2 【補正方法】変更 【補正内容】 【図2】



【手続補正4】 【補正対象書類名】図面 【補正対象項目名】図3 【補正方法】変更 【補正内容】 【図3】

